

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720081150572

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

多级微纳米结构聚苯乙烯基复合微球的制
备及功能化研究

Preparation and functionalization of multi-macro-nano
structure of polystyrene based composite microspheres.

林苏娟

指导教师姓名: 戴李宗 教授

许一婷 副教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩日期: 2011 年 6 月

2011 年 6 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录	
中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 前言	1
1.1 聚合物微球概述	1
1.1.1 聚合物中空微球	1
1.1.2 复合微球	8
1.1.3 微胶囊	8
1.2 功能聚合物微球	9
1.2.1 荧光聚合物微球	9
1.2.2 磁性聚合物微球	9
1.2.3 磁性高分子微球的应用	16
1.3 其它功能性及双功能聚合物微球	18
1.3.1 磁性催化剂概述	18
1.3.2 磁性催化剂的应用	19
1.4 本论文的研究目的及主要内容	21
参考文献	22
第二章 实验材料、仪器及方法	32
2.1 试剂	32
2.2 主要实验仪器	32
2.3 实验方法	33
2.3.1 交联剂十八醇马来酸酐聚乙二醇酯(O-B-EG)的合成 ^[1]	33
2.3.2 聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球的合成	34
2.3.3 载 Ag 的聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球的合成	34
2.3.4 油酸改性四氧化三铁的合成	34

2.3.5 磁性聚苯乙烯微球的合成	34
2.3.6 磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球的合成	34
2.3.7 载 Ag 的磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球的合成	35
2.4 聚合物的结构及形貌分析	35
2.4.1 傅立叶变换红外光谱(FT-IR).....	35
2.4.2 液体核磁共振波谱(^1H NMR)	35
2.4.3 X 射线衍射测试(XRD)	35
2.4.4 热力学性能分析(TGA).....	35
2.4.5 形态分析	35
2.4.6 磁化性能分析	36
2.4.7 催化性能分析	36
参考文献	36
第三章 多级微纳米结构聚苯乙烯基复合微球的制备	37
3.1 O-B-EG 的合成	37
3.1.1 O-Be 的 FT-IR 分析	37
3.1.2 O-Be 的 ^1H NMR 分析	38
3.1.3 O-B-EG 的 FT-IR 分析	39
3.1.4 O-B-EG 的 ^1H NMR 分析	40
3.2 多级微纳米结构聚苯乙烯基复合微球的制备	41
3.2.1 共聚单体比例对复合微球的影响	41
3.2.2 引发剂种类对复合微球的影响	44
3.2.3 O-B-EG 链长对复合微球的影响	45
3.2.4 单体总量对复合微球的影响	48
3.2.5 PSt/AMPS 多孔微球	50
3.3 聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球载 Ag	52
3.3.1 聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球 A 载 Ag 的形貌观察	53
3.3.2 聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球 A 载 Ag 的催化性能	54
3.3.3 聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球 B 载 Ag 的形貌观察	55
3.3.4 聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球 B 载 Ag 的催化性能	55

3.3.5 聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球载 Ag 在水中的稳定性	56
3.4 本章小结	56
参考文献	57
第四章 多级微纳米结构聚苯乙烯基复合微球的功能化	58
4.1 改性 Fe₃O₄ 纳米粒子	58
4.1.1 FT-IR 分析	59
4.1.2 XRD 分析	60
4.1.3 疏水性实验	61
4.1.4 磁化性能表征	63
4.2 磁性聚苯乙烯微球的制备与表征	64
4.2.1 O-B-EG 含量的影响	64
4.2.2 引发剂种类的影响	65
4.2.3 正辛烷与苯乙烯比例的影响	66
4.2.4 不同磁含量的核壳聚苯乙烯微球	67
4.3 磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球的制备	72
4.3.1 磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠微球的形貌分析	72
4.3.2 磁性聚苯乙烯/丙烯酸微球的 XRD 分析	75
4.3.3 磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠微球的热分析	75
4.3.4 磁性能分析	76
4.4 磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球载 Ag	77
4.4.1 磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球 A'载 Ag	78
4.4.2 磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球 A'载 Ag 催化性能	78
4.4.3 磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球 B'载 Ag	79
4.4.4 磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球 B'载 Ag 的催化性能	80
4.5 磁性聚合物微球及其载 Ag 微球的磁响应性	81
4.6 本章小结	82
参考文献	82
第五章 结论	84

5.1 多级微纳米结构聚苯乙烯基复合微球的研究	84
5.2 多级微纳米结构聚苯乙烯基复合微球的功能化	85
硕士期间发表的论文与专利	86
致 谢.....	88

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
1 Introduction.....	1
1.1 Overview of polymer microspheres.....	1
1.1.1 Polymer hollow microspheres	1
1.1.2 Composite microspheres.....	8
1.1.3 Microcapsules	8
1.2 Functional polymer microspheres	9
1.2.1 Fluorescent polymer microspheres	9
1.2.2 Magnetic polymer microspheres.....	9
1.2.3 Application of magnetic polymer microspheres.....	16
1.3 Dual-functional polymer microspheres.....	18
1.3.1 Overview of magnetic catalyst.....	18
1.3.2 Application of magnetic catalyst	19
1.4 Content and purposes on the thesis.....	21
References.....	22
2. Experimental materials, apparatus and methods.....	32
2.1 Reagents.....	32
2.2 Instruments.....	32
2.3 Experiment methods.....	33
2.3.1 Synthesis of octadecyl maleic anhydride polyethylene glycol (O-B-EG) ...	33
2.3.2 Synthesis of PSt/AANa microspheres	34
2.3.3 Synthesis of Ag-carrying PSt/AANa microspheres.....	34
2.3.4 Synthesis of OA-Fe ₃ O ₄	34
2.3.5 Synthesis of magnetic polystyrene	34

2.3.6 Synthesis of magnetic PSt/AANa microspheres.....	34
2.3.7 Synthesis of Ag-carrying magnetic PSt/AANa microspheres	35
2.4 Analysis of structure and morphology of polymer.....	35
2.4.1 FTIR analysis.....	35
2.4.2 ¹ H NMR analysis	35
2.4.3 XRD analysis	35
2.4.4 TGA analysis	35
2.4.5 Morphological analysis.....	35
2.4.6 Analysis of magnetic properties	36
2.4.7 Analysis of catalytic properties.....	36
References.....	36
 3. Study of multi-macro-nano structure of polystyrene based	
composite microspheres	37
3.1 Synthesis of O-B-EG	37
3.1.1 FTIR analysis of O-Be.....	37
3.1.2 ¹ H NMR analysis of O-Be	38
3.1.3 FTIR analysis of O-B-EG	39
3.1.4 ¹ H NMR analysis of O-B-EG	40
3.2 Synthesis of multi-macro-nano structure of polystyrene based composite	
microspheres.....	41
3.2.1 Influence of the proportion of monomer.....	41
3.2.2 Influence of the types of initiator.....	44
3.2.3 Influence of the chain lengths of O-B-EG	45
3.2.4 Influence of the monomer content	48
3.2.5 Synthesis of PSt / AMPS porous microspheres	50
3.3 Ag-carrying PSt/AANa microspheres.....	52
3.3.1 Morphology of Ag-carrying PSt/AANa microspheres A	53
3.3.2 Catalytic properties of Ag-carrying PSt/AANa microspheres A.....	54

3.3.3 Morphology of Ag-carrying PSt/AANa microspheres B	55
3.3.4 Catalytic properties of Ag-carrying PSt/AANa microspheres B	55
3.3.5 The stability of Ag-carrying PSt/AANa microspheres in the water	56
3.4 Summary.....	56
Reference	57
 4. Functionalization of multi-macro-nano structure of polystyrene based composite microspheres.....	 58
4.1 Snthesis of OA-Fe₃O₄.....	58
4.1.1 FTIR analysis of OA-Fe ₃ O ₄	59
4.1.2 XRD analysis of OA-Fe ₃ O ₄	60
4.1.3 Hydrophobicity analysis of OA-Fe ₃ O ₄	61
4.1.4 Magnetic properties of OA-Fe ₃ O ₄	63
4.2 Preparation and characterization of magnetic PSt microspheres	64
4.2.1 Influence of the content of O-B-EG	64
4.2.2 Influence of the kinds of initiator	65
4.2.3 Influence of the proportion of n-octane and styrene.....	66
4.2.4 Synthesis of magnetic PSt microspheres with different magnetic contents	67
4.3 Synthesis of magnetic PSt/AANa microspheres	72
4.3.1 Morphology of magnetic PSt/AANa microspheres	72
4.3.2 XRD analysis of magnetic PSt/AANa microspheres.....	75
4.3.3 TGA analysis of magnetic PSt/AANa microspheres.....	75
4.3.4 Magnetic properties of magnetic PSt/AANa microspheres.....	76
4.4 Ag-carrying magnetic PSt/AANa microspheres	77
4.4.1 Morphology of Ag-carrying magnetic PSt/AANa microspheres Ag.....	78
4.4.2 Catalytic properties of Ag-carrying magnetic PSt/AANa microspheres A .	78
4.4.3 Morphology of Ag-carrying magnetic PSt/AANa microspheres B.....	79
4.4.4 catalytic properties of Ag-carrying magnetic PSt/AANa microspheres B ..	80
4.5 The stability of Ag-carrying magnetic PSt/AANa microspheres in the water	81

4.6 Summary.....	82
reference	82
5.Conclusion	84
5.1 Synthesis of multi-macro-nano structure of polystyrene based composite microspheres.....	84
5.2 Functionalization of multi-macro-nano structure of polystyrene based composite microspheres.....	85
Published Papers during Postgraduate	86
Acknowledgements	88

摘 要

近几年来,具有特定形貌和一定功能的聚合物微球的制备及应用研究已成为高分子材料领域发展的重要方向。设计及合成集不同特性为一体的中空聚合物复合微球的研究推动了包括化学、物理、生物等学科之间相互交叉发展,受到研究者极大的关注。

目前,聚合物中空多孔微球大多采用模板法合成,步骤较繁琐,一般先合成模板,而后在模板上聚合壳层,最后经刻蚀模板得到中空微球。除了这类硬模板外,在水相/油相/水相(W/O/W)或油相/水相/油相(O/W/O)的乳液聚合中,表面活性剂组装成的胶束及液滴也可作为软模板用于制备中空多孔微球。典型的W/O/W乳液聚合包括两个步骤:先形成稳定的反相W/O乳液体系,随后加入水中通过选择适当的表面活性剂形成稳定的W/O/W体系。这个方法虽然避免了模板刻蚀,但是后续对表面活性剂的洗涤包括离心、洗涤和再分散等处理步骤,限制了其实际应用价值。

本文采用一步法合成多级微纳米结构聚苯乙烯基复合微球,即在微米级聚苯乙烯基复合微球的内部构造各种不同的纳米结构,合成步骤简单且制得的复合微球形貌丰富,如有中空多孔结构和核壳结构等;进一步引入 Fe_3O_4 和Ag制备的功能性微球,即磁性复合微球、载Ag复合微球和磁性载Ag复合微球,赋予了聚苯乙烯基复合微球一定的磁性及催化性能。具体研究工作如下:(1)以十八醇、马来酸酐及聚乙二醇为原料合成含双键的可聚合表面活性剂十八醇马来酸聚乙二醇酯,简称O-B-EG。合成中采用不同分子量的聚乙二醇包括(PEG200、400、600、1000)可得到具有不同亲水链长的O-B-EG。(2)以O-B-EG为表面活性剂,苯乙烯及丙烯酸钠为单体,通过改变O-B-EG的亲水链长、苯乙烯与丙烯酸钠单体复合比等,合成具核壳、中空多孔等不同微纳米结构复合微球,建立模型并探讨不同微纳米结构复合微球的形成机理。(3)选取不同结构的聚苯乙烯/丙烯酸钠微球为Ag催化剂载体,并以硼氢化钠还原硝基苯为模型反应,考察载Ag复合微球的催化性能。由于Ag负载在复合微球载体上,能在水相中稳定存在,大大改善了Ag纳米粒子的催化性能。(4)通过化学沉淀法合成 Fe_3O_4 纳米粒子,采用

油酸进行表面改性,使 Fe_3O_4 纳米粒子可均匀的分散在苯乙烯与正辛烷组成的油相中,形成磁流体。而后以 O-B-EG 为表面活性剂,合成磁含量不同的磁性聚苯乙烯核壳结构微球。讨论 O-B-EG 含量等多个因素对磁性微球制备的影响,在此基础上,进一步加入丙烯酸钠作为共聚单体,合成多种不同微纳结构的磁性聚苯乙烯基复合微球。研究表明,加入丙烯酸钠可以很好改善聚合物微球对 Fe_3O_4 的负载。(5) 以磁性聚苯乙烯/丙烯酸钠微球为 Ag 催化剂载体,并以硼氢化钠还原硝基苯为模型反应,考察载 Ag 磁性复合微球的催化性能。 Fe_3O_4 的引入使得催化剂能通过外加磁场进行分离,可有效实现对 Ag 这一贵金属的回收,达到资源再利用的目的。

关键词: 聚苯乙烯/丙烯酸钠复合微球 多级微纳米结构 中空多孔 磁性微球、载 Ag 催化剂

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库